

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026993

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

C09D171/00
B05D 3/06
B05D 7/14
B05D 7/24
C08G 65/18
C09D 5/00
C09D163/00
C09D163/08
C09D201/06

(21)Application number : 2001-211485

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.2001

(72)Inventor : TAKAMI SEIJI
HIDAKA TAKAHIRO

(54) ULTRAVIOLET-CURABLE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition capable of forming a coating film which excels in the adhesion to a printing ink layer and a clear coating film, the external appearance of a coating film, processability, hardness, retorting resistance and the like.

SOLUTION: The ultraviolet-curable can coating composition comprises 100 pts.wt. sum of (A) an oxetane compound having a long chain alkyl group or an alkenyl group, (B) a cationically polymerizable compound other than the above compound (A), (C) 0.01-20 pts.wt. cation polymerization initiator which generates a cation by ultraviolet irradiation, and (D) 1-30 pts.wt. aluminum powder having been treated with stearic acid. A method for producing a coated metallic can comprises coating a metallic sheet, a resin film-laminated metallic sheet or a metallic can with this coating composition, irradiating the coated composition with ultraviolet rays to cure it, subsequently providing printing, and then coating the printed surface with a clear coating to cure it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3712960

[Date of registration] 26.08.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26993

(P2003-26993A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 D 171/00		C 0 9 D 171/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/06	1 0 2	B 0 5 D 3/06	1 0 2 Z 4 J 0 0 5
7/14		7/14	A 4 J 0 3 8
			F
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 P
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-211485(P2001-211485)	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成13年7月12日 (2001.7.12)	(72) 発明者	高見 誠司 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	日高 貴弘 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型塗料組成物

(57) 【要約】

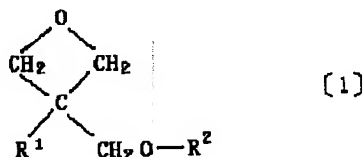
【目的】 印刷インキ層やクリヤ塗膜との密着性、塗膜外観、加工性、硬度、耐レトルト性などに優れた高光輝性の塗膜を形成できる塗料組成物を提供する。

【構成】 (A) 長鎖のアルキル基又はアルケニル基を有するオキセタン化合物と (B) 上記化合物 (A) 以外のカチオン重合性化合物との合計量 100 重量部に対し、(C) 紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤 0.01~20 重量部、及び (D) ステアリン酸処理されたアルミニウム粉末 1~30 重量部、を含有する紫外線硬化型缶用塗料組成物、およびこの塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又は金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させた後、印刷を施し、ついでクリヤ塗料を塗装し硬化させる塗装金属缶の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式〔1〕

【化1】



〔式中、 R^1 は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を表し、 R^2 は炭素原子数6～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基を表す。〕で示されるオキセタン化合物1～80重量部と(B)上記化合物(A)以外のカチオン重合性化合物20～99重量部との合計量100重量部に対して、(C)紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01～20重量部、及び(D)ステアリン酸処理された平均粒子径1～50 μm のアルミニウム粉末1～30重量部、を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【請求項2】 カチオン重合性化合物(B)が脂環式エポキシ基を有する化合物及びオキセタン環を有する化合物のうちの1種又は2種以上の組合せであることを特徴とする請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 カチオン重合性化合物(B)の一部として、グリシジル基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合体であり、分子中にグリシジル基を少なくとも1個有しかつガラス転移温度が30℃以上である共重合体、エポキシ化ポリブタジエン及び脂肪酸変性エポキシ樹脂のうちの少なくとも1種を、オキセタン化合物(A)とカチオン重合性化合物(B)との合計量100重量部に対して、40重量部以下含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の塗料組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させた後、該硬化塗膜上に印刷を施し、ついでクリヤ塗料を塗装し硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層間密着性に優れ、加工性、硬度及び耐擦傷性などの被膜性能にも優れた、光輝感の高いメタリック塗膜を形成可能な紫外線硬化型被膜形成組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、

紫外線硬化型塗料としては、エポキシ基やビニル基を有するカチオン重合性化合物及び紫外線照射によってカチオンを発生するカチオン重合開始剤を含有するカチオン重合型塗料と、ラジカル重合性不飽和基を有するラジカル重合性化合物及び紫外線照射によってラジカルを発生するラジカル重合開始剤を含有するラジカル重合型塗料などが知られている。

【0003】これらの紫外線硬化型塗料には、得られる塗膜の美観の向上などの点から光輝性顔料などを配合することが行われており、本出願人は、特開2000-273399号において、アルミニウム粉末を含有する紫外線硬化型塗料を提案した。この提案の塗料は、優れた光輝性の塗膜を形成できるが、アルミニウム粉末として、ステアリン酸処理されたアルミニウム粉末、いわゆるリーフィングアルミニウムを使用して光輝感の高い塗膜を形成した場合、この光輝性塗膜の上に印刷インキやクリヤ塗料を塗布すると、光輝性塗膜と印刷インキやクリヤ塗膜との層間密着性が十分ではないといった問題があった。

【0004】また、前記したラジカル重合型塗料は、硬化速度が速いという特徴がある反面、素材への密着性、加工性が不十分であり、また酸素による硬化阻害があるため、表面の硬化性に劣り、特に薄膜(2～8 μm)での使用に際しては窒素封入などの設備が必要であるという問題点があった。

【0005】本発明の目的は、窒素封入などの設備を必要としないで薄膜でも紫外線照射により硬化することができ、印刷インキ層やクリヤ塗膜に対する密着性に優れ、缶用塗料として必要とされる塗膜外観、加工性、硬度、耐レトルト性などの塗膜性能に優れた光輝性塗膜を形成することができる紫外線硬化型塗料組成物を提供することである。

【0006】また、本発明の目的は、印刷層、クリヤ塗膜層との密着性に優れ、かつ光輝感、塗膜外観、塗膜性能にも優れた光輝塗膜層を有する塗装金属缶の製造方法を提供することである。

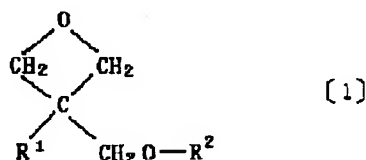
【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、窒素封入などの設備を必要としないで紫外線で硬化できるカチオン重合型塗料に注目し、印刷層、クリヤ塗膜層との密着性に優れた光輝性塗膜を形成でき、上記目的を達成できるステアリン酸処理されたアルミニウム粉末を含有する紫外線硬化型塗料組成物を得べく鋭意研究を行った結果、長鎖のアルキル基又はアルケニル基を有する特定のオキセタン環を有する化合物をカチオン重合性化合物の化合物のうちの一定量使用することによって上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】かくして、本発明は、(A)下記式〔1〕

【0009】

【化2】



【0010】〔式中、 R^1 は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラールキル基、フリル基又はチエニル基を表し、 R^2 は炭素原子数6～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基を表す。〕で示されるオキセタン化合物1～80重量部と（B）上記化合物（A）以外のカチオン重合性化合物20～99重量部との合計量100重量部に対して、（C）紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01～20重量部、及び（D）ステアリン酸処理された平均粒子径1～50 μm のアルミニウム粉末1～30重量部、を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供するものである。

【0011】本発明は、また、上記の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させた後、該硬化塗膜上に印刷を施し、ついでクリア塗料を塗装し硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】まず、本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物について説明する。

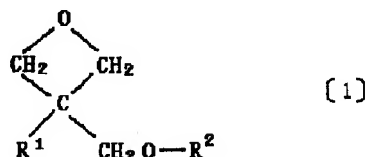
【0013】本発明の塗料組成物は、下記のおキセタン化合物（A）、カチオン重合性化合物（B）、カチオン重合開始剤（C）及びアルミニウム粉末（D）を必須成分として含有する。

【0014】オキセタン化合物（A）

本発明塗料組成物の（A）成分であるオキセタン化合物は、下記式〔1〕

【0015】

【化3】



【0016】〔式中、 R^1 は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラールキル基、フリル基又はチエニル基を表し、 R^2 は炭素原子数6～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル

基又はアルケニル基を表す。〕で示され、カチオン重合を起こして硬化することができる化合物である。

【0017】上記式〔1〕において、 R^1 は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、 n -もしくは i -プロピル、 n -、 i -もしくは t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル基など）、炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基（例えば、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル基など）、アリル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル基など）又はアラールキル基（例えば、ベンジル、フェネチル基など）を表し； R^2 は炭素原子数6～20、好ましくは8～18の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル基（ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル基など）、炭素原子数6～20、好ましくは8～18の直鎖状もしくは分岐鎖状アルケニル基（例えば、オクタデセニル、3, 7-ドデカジエニル、9, 12-オクタデカジエニル基など）を表す。

【0018】 R^1 としては、なかでもエチル基が好適である。

【0019】上記式〔1〕において、 R^2 が炭素原子数6～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基であることによって、本発明組成物を、印刷層、クリア塗膜層との密着性に優れたものとすることができる。

30 【0020】カチオン重合性化合物（B）

本発明塗料組成物の（B）成分であるカチオン重合性化合物は、上記紫外線照射によってカチオン重合を起こして硬化することができる、上記オキセタン化合物（A）以外の成分である。

【0021】上記カチオン重合性化合物は、カチオン重合性基を有する化合物であることができ、例えば、下記（a）～（e）で示すカチオン重合性化合物の1種または2種以上を挙げることができる。

（a）エポキシ基を有する化合物：1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物であり、エポキシ当量70～5,000、好ましくは80～3,000のものを好適に使用することができ、代表例として、例えば、ジシクロペンタジエンジオキサイド、（3, 4-エポキシシクロヘキシル）メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル）メチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノカルボキシレー

ト、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アセタール、エチレングリコールのビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)エーテル、エチレングリコールの3,4-エポキシシクロヘキサカルボン酸ジエステル、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアルコール、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-エチル-3-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキシメチルオキシセタン、エポリドGT300(ダイセル化学工業(株)製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂)などの脂環式エポキシ基を含有するエポキシ化合物;例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリントトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、スピログリコールジグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、フタル酸ジグリシジルエステル、3-エチル-3-グリシジルオキシメチルオキシセタン、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の脂肪酸エポキシ基を含有するエポキシ化合物;例えば、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイドなどの脂環式エポキシ基及び脂肪酸エポキシ基を含有するエポキシ化合物;上記エポキシ化合物のうち1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物に炭素原子数6~33を有する脂肪酸(例えば、ラウリン酸、オレイン酸、アマニ油脂肪酸など)をエポキシ基の一部に反応させてなる1分子中にエポキシ基と脂肪酸エステル基とを有する脂肪酸変性エポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン、グリシジル基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとのグリシジル基含有共重合体などを挙げることができる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0022】上記グリシジル基含有共重合体を構成するグリシジル基含有重合性不飽和モノマーとしては、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレートなどが挙げられ、その他の重合性不飽和モノマーとしては、アクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸エステルモノマー及びスチレンなどを挙げることができる。上記グリシジル基含有共重合体は分子中にグリシジル基を少なくとも1個有し、かつガラス転移温度が30℃であること

が好適である。

【0023】カチオン重合性化合物(B)の一部として、上記脂肪酸変性エポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン又はグリシジル基含有共重合体を、(A)成分と(B)成分との合計100重量部中、40重量部以下程度、好ましくは5~30重量部程度使用することによって、本発明組成物から得られる塗膜とインク層やクリヤ塗膜との密着性を向上させることができる。

【0024】(b)ビニル化合物:スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物; n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどの置換又は非置換のアルキルビニルエーテル類;アリルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテルなどのアルケニルビニルエーテル類;フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテルなどのアリールビニルエーテル類;ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテルなどのアルキルジビニルエーテル類;1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、N-m-クロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、m-フェニレンビス(エチレングリコール)ジビニルエーテルなどのアラルキルジビニルエーテル類;ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテルなどのアリールジビニルエーテル類;N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどのカチオン重合性窒素含有化合物。

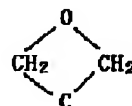
【0025】(c)ビシクロオルソエステル化合物:1-フェニル-4-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ-[2,2,2]-オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ-[2,2,2]-オクタン等。

(d)スピロオルソカーボネート化合物:1,5,7,11-テトラオキサスピロ-[5,5]-ウンデカン、3,9-ジベンジル-1,5,7,11-テトラオキサスピロ-[5,5]-ウンデカン、1,4,6-トリオキサスピロ-[4,4]-ノナン、2-メチル-1,4,6-トリオキサスピロ-[4,4]-ノナン、1,4,6-トリオキサスピロ-[4,5]-デカンなど。

【0026】(e)上記オキシセタン化合物(A)以外のオキシセタン環含有化合物:下記式

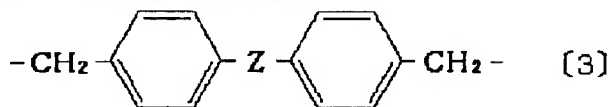
【0027】

【化4】



【0028】で表されるオキシセタン環を分子中に少なく

とも1個含有する化合物であり、具体例としては、例えば、3-エチル-3-メトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-エトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ブトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-フェノキシプロピル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-ブトキシプロピル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-[2'-(2'-エトキシエチル)オキシメチル]オキシセタン、3-エチル-3-(2'-ブトキシエチル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ベンジルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(p-tert-ブチルベンジルオキシメチル)オキシセタン、3-エチル-3-グリシジルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキシメチルオキシセタン、ビス(3-エチルオキシセタニル-3-メチル)オキサイド、重合性不飽和基とオキシセタン環とを有する化合物[例えば、3-エチル-3-(アクリロイルオキシエチル)オキシメチルオキシセタンを一単量体成分としてラジカル共重合してなる*



【0033】(上記式中、Zは、O、S、CH₂、N、H、SO、SO₂、C(CF₃)₂又はC(CH₃)₂を表す)で示される2価の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。

【0034】上記(a)~(e)の化合物のうち、なかでもエポキシ基(特に脂環式エポキシ基)を有する化合物(a)及び/又はオキシセタン環含有化合物(e)を好適に使用することができる。

【0035】カチオン重合開始剤(C)

本発明組成物中には、紫外線照射による本発明組成物の硬化を促進するためにカチオン重合開始剤(C)が配合される。

【0036】カチオン重合開始剤(C)は、紫外線照射によってカチオンを発生して重合を開始させるものであり、光カチオン重合開始剤としては、例えば下記式で表される化合物などを挙げることができる。

【0037】Ar₂I⁺·X⁻ (I)

[式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表し、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻又は下記式

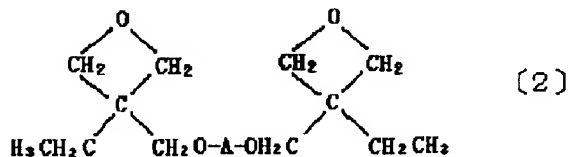
【0038】

【化7】

*オキシセタン環を有する共重合体; 下記式〔2〕

【0029】

【化5】

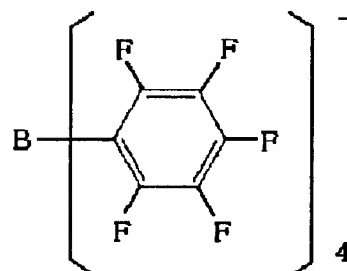


【0030】(式中、Aは酸素原子などの異種原子を含有していてもよい炭素原子数1~23の2価の炭化水素基を表す)で示される化合物などを挙げることができる。

【0031】上記式〔2〕で表される化合物において、式中のAとしては、例えば、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基(特に、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などの炭素原子数1~15のアルキレン基)、炭素原子数4~30、好ましくは4~8のポリアルキレンオキシ基(例えば、ポリ(エチレンオキシ)、ポリ(プロピレンオキシ)基など)、フェニレン基、キシリレン基、下記式〔3〕

【0032】

【化6】



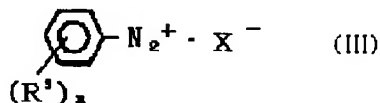
【0039】で表される基を示す]

Ar, S⁺·X⁻ (II)

[式中、Ar及びX⁻は上記と同じ意味を有する]

【0040】

【化8】



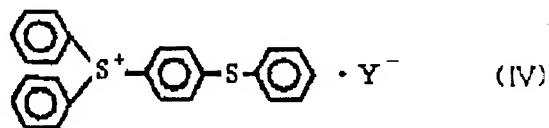
【0041】[式中、R³は炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表し、nは0~3の整数を表し、X⁻は上記と同じ意味を有する]

【0042】

【化9】

9

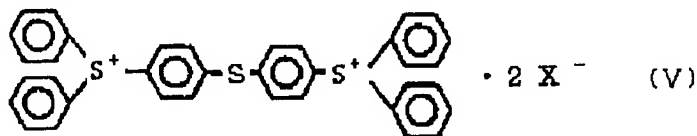
10



* 又はAsF₆⁻ 又はSbF₆⁻ (OH)⁻ を表す]

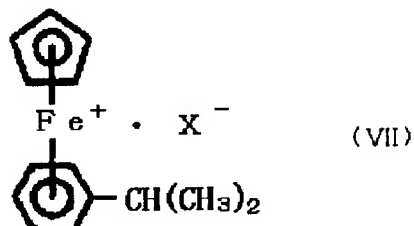
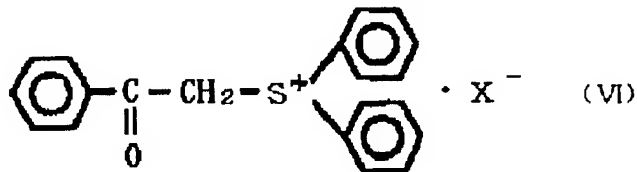
[0044]
[化10]

[0043] [式中、Y⁻ はPF₆⁻、SbF₆⁻ *



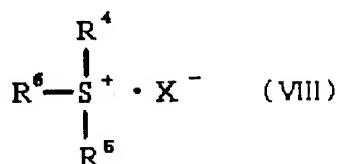
[0045] [式中、X⁻ は前記と同じ意味を有する]

* [0046]
[化11]



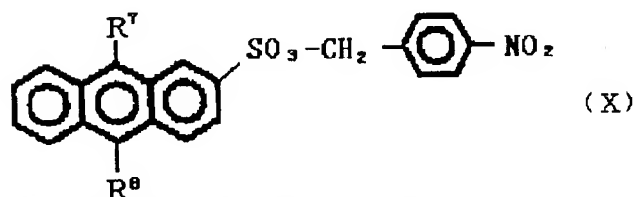
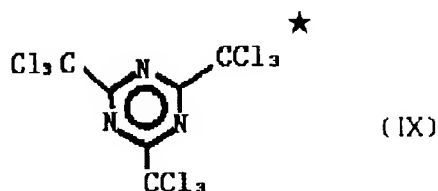
[0047] [上記2つの式中、X⁻ はいずれも前記と同じ意味を有する]

[0048]
[化12]



★ [0049] [式中、R⁴ は炭素原子数7~15のア
ルキル基又は炭素原子数3~9のアルケニル基、R⁵ は
炭素原子数1~7の炭化水素基又はヒドロキシフェニル
基、R⁶ は酸素原子又は硫黄原子を含有していてもよい
炭素原子数1~5のアルキル基を示し、X⁻ は前記と
同じ意味を有する]

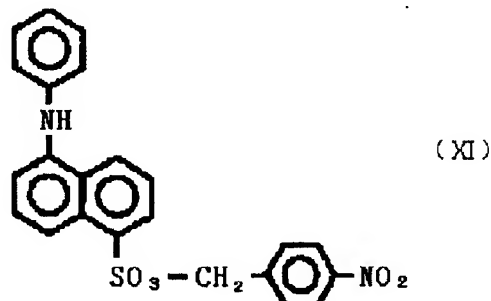
[0050]
[化13]



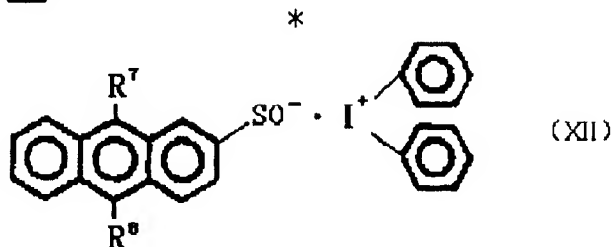
[0051] [式中、R⁷ 及びR⁸ はそれぞれ独立に炭
素原子数1~12のアルキル基又は炭素原子数1~12
のアルコキシル基を表す]

[化14]

[0052]

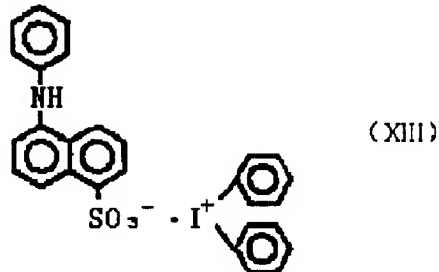


*【0053】
【化15】

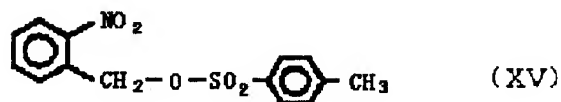
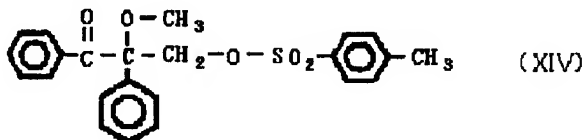


【0054】【式中、R⁷ 及び R⁸ は前記と同じ意味を有する】

【0055】
【化16】



【0056】
【化17】



【0057】光カチオン重合開始剤の市販品としては、例えば、サイラキュアUVI-6970、同UVI-6974、同UVI-6990（以上、いずれも米国、ユニオンカーバイド社製）、イルガキュア261（チバスペシャルティケミカルズ社製）、CIT-1682（日本曹達（株）製）、PHOTOINITIATOR（フォトイニシエータ）2074（ローヌ・ブーラン社製）などを挙げることができる。

【0058】アルミニウム粉末（D）

本発明において使用できるアルミニウム粉末（D）は、アルミニウム表面がステアリン酸で処理された、平均粒

子径（D50）が1～50μm、好ましくは3～30μmのアルミニウム粉末である。アルミニウム粉末（D）は、塗膜形成した際に光輝感の高いメタリック外観を呈することができるものであり、いわゆるリーフィングアルミニウム粉末を包含する。

【0059】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、上記オキセタン化合物（A）、カチオン重合性化合物（B）、カチオン重合開始剤（C）及びアルミニウム粉末（D）の配合割合は、オキセタン化合物（A）とカチオン重合性化合物（B）との合計100重量部に基いて、下記のとおりである。

オキセタン化合物（A）：1～80重量部、好ましくは5～70重量部、

カチオン重合性化合物（B）：20～99重量部、好ましくは30～95重量部、

カチオン重合開始剤（C）：0.01～20重量部、好ましくは0.5～10重量部、

アルミニウム粉末（D）：1～30重量部、好ましくは3～20重量部。

【0060】本発明の塗料組成物におけるオキセタン化合物（A）とカチオン重合性化合物（B）との配合割合が上記範囲にあることが、塗膜の硬化性、密着性、塗膜物性などの観点から好適である。また、カチオン重合開始剤（C）の配合割合が上記範囲にあることが、塗膜の硬化性、塗膜物性などの面から好適である。さらに、アルミニウム粉末（D）の配合割合が上記範囲にあることが、塗膜の光輝感、外観、塗装作業性などの観点から好適である。

【0061】本発明塗料組成物は、上記（A）、

（B）、（C）及び（D）成分以外に、必要に応じて、ポリオール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂などの改質樹脂、有機樹脂微粒子、香料、溶剤などを含有していてもよい。

【0062】本発明の塗料組成物は、以上に述べた各成

分を混合し、均一な塗料組成物となるように混合、攪拌することにより調製することができる。例えば、各成分を混合し、必要に応じて加温（例えば50℃程度まで）し、ディゾルバーなどの攪拌機にて均一になるまで、例えば1～30分間程度攪拌することにより調製することができる。

【0063】塗装金属缶の製造方法

本発明の塗装金属缶の製造方法においては、上記紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させた後、該硬化塗膜上に印刷を施し、ついでクリヤ塗料を塗装し硬化させる。

【0064】本発明塗料組成物を塗装する被塗物としては、例えば、ブリキ、アルミニウム、ティンフリースチール、鉄、亜鉛、銅、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛他の金属との合金メッキ鋼板などの金属板；これらの金属板に化成処理を施した化成処理金属板；これらの金属板や化成処理金属板に、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニルなどの樹脂フィルムが積層されてなる樹脂フィルム積層金属板；これらの金属板、化成処理金属板又は樹脂フィルム積層金属板を加工してなる缶などを挙げることができる。

【0065】本発明塗料組成物は、缶外面用のベースコート用塗料として特に好適であり、上記被塗物の塗装面としては、なかでも塗装後に缶に成型加工されて缶外面となる金属板、化成処理金属板又は樹脂フィルム積層金属板の表面；金属板、化成処理金属板又は樹脂フィルム積層金属板が缶に成型加工されてなる缶外面であることが適している。

【0066】本発明塗料組成物は、例えば、ロールコート塗装、スプレー塗装、ハケ塗り、バーコート塗装、ローラー塗り、シルクスクリーン印刷などの方法によって塗装することができる。

【0067】本発明塗料組成物の膜厚は、良好な被膜外觀が得られる範囲内において適宜選択すればよいが、通常、乾燥膜厚として約2～20μm、特に約2～8μmの範囲が好ましい。被膜を塗布後、被膜が溶剤を含有する場合は加熱などにより溶剤を除去した後、紫外線照射によって硬化されるが、照射条件は塗布された塗料組成物の種類や膜厚に応じて適宜選択すればよい。照射する光線の波長としては、通常、200～450nmの範囲内が適当であり、感度の高い波長を有する照射源を適宜選択して使用することができる。

【0068】紫外線の照射源としては、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げることができ、被膜への照射条件は、通常、線量が1～1000mj/cm²、特に50～500mj/cm²とな

る範囲が適している。

【0069】本発明方法においては、本発明塗料組成物を紫外線照射して硬化させた硬化塗膜上に印刷を施し、ついでクリヤ塗料を塗装し硬化させる。上記印刷に使用されるインキは、包装フィルムの印刷用に使用されるそれ自体既知の印刷インキを特に制限なく使用でき、印刷インキの塗布方法も包装フィルムの印刷と同様の方法によって行うことができる。印刷インキとしては、熱架橋型又は紫外線硬化型の耐熱性インキであることが好ましく、例えばポリエステル樹脂系、アクリル樹脂系、アルキド樹脂系の印刷インキを挙げることができる。

【0070】インキを塗布した後に塗装されるクリヤ塗料としては、その用途に応じたそれ自体既知のクリヤ塗料を使用することができ、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリルエポキシ樹脂系などのクリヤ塗料を挙げることができる。

【0071】クリヤ塗料は、インキを硬化させた後に塗装して硬化させてもよい。また、クリヤ塗料は、インキを硬化させず、その上にウェットオンウェットにて塗装し、インキをクリヤ塗料と同時に硬化させてもよい。硬化方法としては、加熱硬化、紫外線照射による硬化などを挙げることができる。同時に硬化させる場合には、インキが熱硬化型であればクリヤ塗料も熱硬化型塗料とし、一方、インキが紫外線硬化型であればクリヤ塗料も紫外線硬化型塗料とすることが好ましい。

【0072】

【実施例】実施例により本発明をより具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」は、いずれも重量基準によるものとする。

【0073】グリシジル基含有共重合体の製造 製造例1

攪拌機及び冷却器を備えたフラスコに、トルエン500部を仕込み、攪拌しながら95℃まで加温した。ついで同温度に保持しながら、この中に、グリシジルメタクリレート125部、スチレン375部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル50部を予め混合溶解した混合物を4時間かけて滴下し、重合を行った後、減圧蒸留によりトルエンを除去してグリシジル基含有共重合体（後記表1中、「GMA共重合体」と表示する）を得た。得られた共重合体は数平均分子量約3,000、グリシジル基濃度1.8当量/kg、ガラス転移温度(Tg)85℃を有していた。

【0074】インキの製造

製造例2

反応容器中に、無水フタル酸54重量部、アジピン酸53重量部、トリメチロールプロパン81重量部、ネオペンチルグリコール38重量部及び亜麻仁油脂脂肪酸60重量部を配合し加熱脱水縮合反応を行ない、酸価10のア

重量部の有機赤色顔料IRGAZIN DPP Rubine FTX(チバスペシャルティ ケミカルズ社製)、及びAF-5溶剤(日本石油社製、脂肪族炭化水素系溶剤)を5重量部加えたのち、3本ロールにて充分混練りし、ついで印刷に適したタックとするためにインコメータでタックを調整しながらAF-5溶剤を添加して、アルキド系油性赤インキを得た。AF-5の全体としての使用量は約10%であった。

【0075】水性クリヤ塗料の製造

製造例3

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び窒素ガス吹き込み管を備えた反応装置に、エチレングリコールモノブチルエーテル30部を仕込み、120℃まで加温した。同温度を保ちながらこの中に、スチレン30部、メチルメタクリレート20部、2-エチルヘキシルメタクリレート18部、ブラクセルFM3(ダイセル化学工業社製、ラクトン変性メタクリレート、固形分100%)18部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、アクリル酸4部及び重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル10部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに、同温度で1時間熟成した後アゾビスイソブチロニトリル1部とエチレングリコールモノブチルエーテル10部との混合液を1時間かけて滴下し、同温度で3時間熟成させ、固形分71%のアクリル樹脂溶液を得た。

【0076】上記で得られたアクリル樹脂溶液39部に、サイメル325(三井サイテック社製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分80%)15部、エチレングリコールモノブチルエーテル9部、N,N-ジメチルアミノエタノール1.4部を加えて攪拌混合した。次いでNacure4167(ネイクア4167、キング・インダストリーズ社製、リン酸系酸触媒、有効成分25%)3.2部(有効成分0.8部)を加えて均一に攪拌混合した後、攪拌しながら脱イオン水を徐々に仕込み、固形分40%の水性クリヤ塗料を得た。

【0077】紫外線硬化型塗料組成物の製造

実施例1

*

表1

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
OX-1	10	30					
OX-2 (*1)			30	70			30
OX-3 (*2)					30		
OX-4 (*3)						30	
OX-5 (*4)							
OX-6 (*5)							
UVR-6110	50	50	50	30	50	50	50
OXA	30						
CAT001	10	20	20		20	20	20
GMA重合体							
エポキシ化PB(*6)							
UVI6990	5	5	5	5	5	5	5
PI2074	1	1	1	1	1	1	1
ハイブリット30T	15	15	15	15	15	15	
ハイブリット50T(*7)							10

【0085】

50 【表2】

*サイラキュアUVR-6110(注1)(後記表1中、「UVR-6110」と表示する)50部、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(後記表1中、「OXA」と表示する)30部、3-エチル-3-n-オクチルオキシメチルオキセタン(後記表1中、「OX-1」と表示する)10部、CAT001(注2)10部、サイラキュアUVI-6990(注3)(後記表1中、「UVI-6990」と表示する)5部、PHOTOINITIATOR 2074(注4)(後記表1中、「PI2074」と表示する)1部、ハイブリット30T(注5)15部を混合、攪拌して均一な紫外線硬化型塗料組成物を得た。

【0078】(注1)サイラキュアUVR-6110:商品名、米国、ユニオンカーバイド社製、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート。

【0079】(注2)CAT001:商品名、ダイセル・UCB(株)社製、脂肪酸変性エポキシ樹脂。

【0080】(注3)サイラキュアUVI-6990:商品名、米国、ユニオンカーバイド社製、PF₆⁻を有するトリアルシルスルフォニウム塩系カチオン重合開始剤。

【0081】(注4)PHOTOINITIATOR 2074:商品名、「フォトイニシエータ2074」、ローヌ・ブーラン社製、ジアリルヨードニウム塩系カチオン重合開始剤。

【0082】(注5)ハイブリット30T:商品名、東洋アルミニウム(株)製、アルミニウム表面をステアリン酸で処理したリーフィング型アルミニウムペースト、水面拡散面積が30000cm²/g。

【0083】実施例2~9及び比較例1~5

実施例1において、組成配合を下記表1に示すとおりとする以外、実施例1と同様に行い、各紫外線硬化型塗料組成物を得た。

【0084】

【表1】

表1 (続き)

	実施例		比較例				
	8	9	1	2	3	4	5
OX-1				90			
OX-2 (*1)	30						
OX-3 (*2)		30					
OX-4 (*3)							
OX-5 (*4)					30		
OX-6 (*5)						30	70
UVR-6110	50	50	60		50	50	30
OXA			30	10			
CAT001			10		20	20	
GMA共重合体	20						
エポキシ化PB(*6)		20					
UVI6990	5	5	5	5	5	5	5
PI2074	1	1	1	1	1	1	1
ハイブリット30T	15	15	15	15	15	15	15
ハイブリット50T(*7)							

【0086】表1中における(註)は、それぞれ下記のとおりの意味を表す。

(*1) OX-2: 3-エチル-3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン。

(*2) OX-3: 3-エチル-3-ドデシルオキシメチルオキセタン。

(*3) OX-4: 3-エチル-3-(3, 7-ドデカジェニルオキシメチル)オキセタン。

(*4) OX-5: 3-エチル-3-n-ブチルオキシメチルオキセタン。

(*5) OX-6: 3-エチル-3-テトラエイコサニルオキシメチルオキセタン。

(*6) エポキシ化ポリブタジエン: エポキシ当量約200、分子量約4000。

(*7) ハイブリット50T: 商品名、東洋アルミニウム(株)製、アルミニウム表面をステアリン酸で処理したリーフィング型アルミニウムペースト、水面拡散面積が50000cm²/g。

【0087】試験塗板の作成

上記各実施例及び比較例で得た各塗料組成物を厚さ0.2mmのティンフリースチール板に硬化膜厚が約5μmとなるように塗装し、メタルハイドランプを用い、塗装板の塗面との距離10cmからエネルギー線量が150mJ/cm²となるように紫外線照射を行なってメタリック塗膜を硬化させた。

【0088】ついで、この硬化メタリック塗膜上に、前記製造例2で得たアルキド系油性赤インキを乾燥膜厚が約1μmとなるように印刷した。印刷の面積割合は、メタリック塗膜の約50%とした。ついで、印刷インキ面及びメタリック塗膜面全体を覆うように、前記製造例3で得た水性クリヤ塗料を塗装し、200℃で2分間焼付けて硬化膜厚約5μmのクリヤ硬化塗膜を形成し、試験塗板を得た。

【0089】得られた試験塗板について、そのまま未処理のものと、試験塗板をオートクレーブ中にて125℃の沸騰水中に30分間浸漬する処理であるレトルト処理をしたものについて、下記試験方法に基いて試験を行

なった。その試験結果を後記表2に示す。

【0090】試験方法

塗膜外観: 塗面外観にて下記基準にて評価を行った。

◎: 良好な塗面外観である、

△: 塗膜の平滑性が少し劣る、

×: 塗膜の肌荒れが著しい。

【0091】密着性: 試験塗板にナイフにて素地に達するクロスカットを入れ、クロスカット部にセロハン粘着テープを密着させ瞬時にテープを剥離したときの、塗膜の剥離程度を下記基準により判定した。

◎: 塗膜の剥離が全く認められない

○: 塗膜の剥離が僅かに認められる

△: 塗膜の剥離がかなり認められる

×: 塗膜の剥離が著しい。

【0092】耐擦り傷性: 試験塗板の塗膜面同志を500gの荷重をかけて、6cmの長さを擦り合せて1往復したときの塗面状態を下記基準にて評価した。

◎: 塗膜に傷が認められない

○: 塗膜表面に傷が僅かに認められるが実用範囲内である

△: 塗膜表面に傷がかなり認められる

×: 素地に達する傷が認められる。

【0093】鉛筆硬度: 各試験塗板に、JIS K5400 8.4.2(1990)に規定する鉛筆引っかき試験を行い、破れ法による評価を行った。

【0094】耐衝撃性: JIS K-5400 8.

3.2(1990)に準じデュボン衝撃試験機を用い試験塗板に塗膜面の反対側から、撃芯の直径3/8インチ、落錘荷重500g、落錘高さ50cmの条件で衝撃加工を行い、加工部をマイクロスコープで観察し、以下の基準によって評価した。

◎: クラックも塗膜の剥がれも全く見られない

○: わずかにクラックが見られるが塗膜の剥がれは見られない

△: かなりのクラックが見られるが塗膜の剥がれは見られない

×: 塗膜の剥がれが見られる

【0095】

* * 【表3】

表2

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
塗膜外観	未処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1/10処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性	未処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1/10処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐擦り傷性	未処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1/10処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉛筆硬度	未処理	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
	1/10処理	3H	3H	3H	3H	3H	2H	3H
耐衝撃性	未処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1/10処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0096】

* * 【表4】

表2 (続き)

		実施例		比較例				
		8	9	1	2	3	4	5
塗膜外観	未処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1/10処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性	未処理	◎	◎	△	○	◎	○	○
	1/10処理	◎	◎	X	X	△	△	X
耐擦り傷性	未処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1/10処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉛筆硬度	未処理	3H	3H	2H	B	2H	H	B
	1/10処理	3H	3H	F	B	H	H	B
耐衝撃性	未処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1/10処理	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0097】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型塗料組成物は、窒素封入などの設備を必要としないで薄膜でも紫外線照射により硬化することができ、印刷インキ層やクリア塗膜に対する密着性に優れ、缶用塗料として必要とされる塗膜外観、加工性、硬度、耐レトルト性などの塗膜性能に★

★優れた光輝性塗膜を形成することができる。

【0098】また、本発明の紫外線硬化型塗料組成物を用いた塗装金属缶の製造方法によって、印刷層、クリア塗膜層との密着性に優れ、かつ光輝感、塗膜外観、塗膜性能にも優れた光輝塗膜層を有する塗装金属缶を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

B05D 7/24

識別記号

302

303

FI

B05D 7/24

ターマコード (参考)

302F

303C

303E

C08G 65/18

C09D 5/00

C08G 65/18

C09D 5/00

D

Z

163/00

163/08

201/06

163/00

163/08

201/06

Fターム(参考) 4D075 AA01 AB23 AC45 AC92 BB46Z
CA02 CA13 DA15 DB02 DB05
DC42 EA33 EA43 EB24 EC10
EC37
4J005 AA09 BA00 BB01 BB02
4J038 DB021 DB091 DB171 DB421
DB441 DB451 DF021 FA001
FA251 GA07 HA066 JA68
JB16 JB34 JC12 JC13 JC17
JC37 JC38 KA03 KA08 NA01
NA11 NA12 NA18 PA17 PB04
PC02 PC08